

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-179513

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 18/42  
// D 01 F 6/78  
D 06 N 3/14

識別記号

庁内整理番号  
A 7019-4 J  
6791-4 L  
6617-4 F

⑭ 公開 昭和59年(1984)10月12日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 新規なポリエステルポリエーテル系線状ブロックポリウレタンの製造法

富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内

⑯ 特 願 昭58-51478

⑰ 出 願 昭58(1983)3月29日

⑱ 発 明 者 小泉洋介  
富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 新名宏二

⑳ 発 明 者 鶴田直宏

富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内

㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社  
大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

新規なポリエステルポリエーテル系線状ブロックポリウレタンの製造法

2. 特許請求の範囲

1) 互いに相溶性の乏しいポリエステルジオールとポリエーテルジオールがウレタン結合または、ウレタン結合と尿素結合により結合されてなる均質透明で溶液安定性の良いポリエステルポリエーテル系線状ブロックポリウレタンを合成するに際し、過剰量のジイソシアネート成分に、ポリエステルジオールを反応せしめた後、ポリエーテルジオールを反応せしめるか、または過剰量のジイソシアネート成分に、ポリエーテルジオールを反応せしめた後ポリエステルジオールを反応せしめる事により得られた末端にイソシアネート基をもつプレポリマーを鎖延長剤により鎖延長せしめる事を特徴とするポリエステル・ポリエーテル系線状ブロックポリウレタンの製造法

2) プレポリマーが15~50%に希釈されている事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリエステルポリエーテル系線状ブロックポリウレタンの製造法

3) ポリエステルジオール及びポリエーテルジオールの分子量が800以上である事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリエステルポリエーテル系線状ブロックポリウレタンの製造法

3. 発明の詳細な説明

本発明は弾性糸や合成皮革などに用いられるブロックポリウレタンの製造法に関し、特に互いに相溶性の乏しいポリエステルジオールとポリエーテルジオールより合成される均質透明で溶液安定性の良いポリエステルポリエーテル系線状ブロックポリウレタンの製造法に関するものである。

従来より、ポリエステル系ポリウレタンはポリエーテル系ポリウレタンに比較して、一般的に接着性が強く、耐溶剤性が良いとされており、一方ポリエーテル系ポリウレタンは初期弾性率が低く、ヒステリシスが小さく、耐加水分解性が良いとさ

れている。

しかしこの両者のポリウレタンを単に混合しただけでは、その互いの長所が相散されてしまひばかりでなく、これ等両ポリウレタンは、一部のものを除いて互いに相溶性に乏しく、均一な溶液とする事は難しい。

またポリエステルジオールとポリエーテルジオールは互いに相溶性に乏しくその混合物は相分離を起すため、従来公知の方法、すなわちポリマージオールの混合物に過剰量の有機ジイソシアネートを反応せしめ、次いでジアミン類、ジオール類等の鎖延長剤を用いて鎖延長せしめて線状ブロックポリウレタンを合成する方法では、一部ポリエーテルに相溶性のポリエステルジオール例えば、ポリカプロラクトンジオールあるいはポリネオペンチルヘキサメチレンアジベートジオール等を除いては、ミクロ相分離を起して白濁した組成物しか得られない。

またポリエステルポリエーテル系線状ブロックポリウレタンとしてポリエステルグリコール末端

にアルキレンオキサイドを付加重合させたジオールからのポリウレタンが知られているが、この様なウレタンの機械物性はポリエステル系<sup>レ</sup>タンと特に差異がなく、またこの様なジオールの製造条件のコントロールが難しい欠点がある。

本発明はかかる相溶性の乏しいポリエステルジオールとポリエーテルジオールを用いて、容易に均一透明で溶液安定性の良いポリエステルポリエーテル系線状ブロックポリウレタンを製造する方法を提供する事にある。

かかる目的は、例えば分子量が少なくとも800以上のポリエステルジオールに過剰量のジイソシアネートを十分反応せしめ、次いで分子量が少なくとも800以上のポリエーテルジオールを反応せしめるか、あるいはポリエーテルジオールとジイソシアネートを十分反応せしめ、次いでポリエステルジオールを反応せしめる事によりポリエステルジオールとポリエーテルジオールがウレタン結合により結合され、かつ末端がイソシアネート基となつたプレポリマーを合成し、次いで該プレポ

リマーをジアミン類あるいはジオール類等の鎖延長剤により鎖延長する方法により達せられる。

プレポリマー合成時、ポリエステルジオールあるいはポリエーテルジオールを添加した後、通常は70℃～150℃で1～2時間反応させる事によりポリマージオールの90～100%（赤外吸光度により測定）を重縮合させる事が好ましい。ジオール成分が十分ジイソシアネート成分と重縮合していない場合は、得られたポリウレタン組成物の分子量が低くなるか、あるいはミクロ相分離を起して白濁した溶液となる。

またこの時ポリエステルジオールとポリエーテルジオールの組成比は任意に選べるが、ポリエステル系ポリウレタンと、ポリエーテル系ポリウレタンの両者の特徴を出す為には組成比1:3～3:1が好ましい。

更に鎖延長時好ましくはプレポリマーを溶剤により50～15%に希釈して行うのが良く、高濃度のプレポリマーにより鎖延長を行つた場合は、分子量の増大に伴いミクロ相分離を起して白濁した

ポリマー組成物となる傾向がある。

この様にして得られたポリウレタンは公知のごとく、ポリエステルジオール及びポリエーテルジオールの分子量、ジイソシアネートとポリマージオールのモル比及び、鎖延長剤と末端停止剤のモル比により任意にその分子量を変化させ得るが、重畳平均分子量が10万～30万である事が好ましい。すなわち分子量が小さすぎると十分な機械物性が期待できず、また大きすぎると組成物の粘度が高くなりすぎるかあるいはゲル化してしまつて作業性に悪い影響を及ぼす。

本発明のポリウレタンの製造に用いられるポリエステルジオールとしては、フタル酸、アジピン酸、二酸化リノレイン酸、マレイン酸等の二塩基酸とエチレン、プロピレン、ブチレン、ジエチレン等のグリコールとの組み合わせより成るポリエステルジオールや、ε-カプロラクトン等の環状ラク톤を開環重合して得られるラクトンエステル系のポリエステルジオールが用いられ得る。またポリエーテルジオールとしては、エチレンオキサ

イド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルを開環重合する事により得られる単独あるいは共重合型のポリエーテルジオールが用いられ得る。

これ等のジオールは、いずれも分子量 800 以上のものを用いるのが好ましく、この範囲の分子量のポリマージオールより合成されたポリエステルポリエーテル型線状ブロックポリウレタンは、ヒステリシス、モジュラスが小さく、弾性体としての機械物性に優れている。

また、ジイソシアネートとしては、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが好適であるが、ヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートも用いる事ができる。

また、鎖延長剤としては、例えばエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジ

アミン等の有機脂肪族ジアミン類、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、p,p'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ジアミン類、ヒドラジン等の無機ジアミン類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類が好ましいが水、アミノアルコール類、硫化水素あるいはジカルボン酸類も用いる事が出来る。

またプレポリマーの希釈及び鎖延長剤末端停止剤の溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホスホルアミド等を使用し得る。

上記のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ジイソシアネート、鎖延長剤、有機溶剤はそれぞれ二種以上混合して用いる事が可能である。本発明により得られた組成物は、従来より線状ポリウレタンが用いられている分野、例えばポリウレタン弾性糸や、人工皮革、ウレタンゴム、ウレタン塗料、ウレタン接着剤等の用途に用いる事ができる。

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

#### 実施例 1

1.6 モルのジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートを 50℃ で融解し、これに平均分子量 1500 のポリテトラメチレングリコール 0.5 モルを添加し 80℃ で約 1 時間加熱撹拌後、更に 0.5 モルのポリエチレンブチレンアジベートジオール (平均分子量 2000) を添加して 80℃ で 2 時間加熱撹拌しプレポリマーを得た。得られたプレポリマーをジメチルホルムアミドにより 30% 溶液とし、これに 0.558 モルのエチレンジアミンと 0.042 モルのジエチルアミンのジメチルホルムアミド溶液を約 1 時間かけて滴下反応させ、ポリマー濃度約 15% の組成物とした。

得られた組成物は均質透明な溶液であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による分析では、重量平均分子量が約 12 万であつた。

#### 比較例 1

ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートに

ポリテトラメチレングリコールと、ポリエチレンブチレンアジベートジオールを同時に添加し加熱反応せしめる以外は実施例 1 と同様にしてポリウレタン組成物を得た。この組成物は、GPC では、重量平均分子量が 12.5 万であつたが、ミクロ相分離を起して白濁した液体であつた。

#### 実施例 2

ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートに対し、最初ポリエチレンブチレンアジベートジオール (平均分子量 2000) を添加、加熱反応後、ポリテトラメチレングリコール (平均分子量 1500) を添加する事を除いては実施例 1 と同様にして、ポリウレタン組成物を得た。得られた組成物は、均質透明な液体であり、GPC による重量平均分子量の分析結果も実施例 1 とほぼ一致した。

#### 実施例 3

イソシアネート成分としてトリレンジイソシアネートを、ポリエステルジオールとして平均分子量 1500 のポリブチレンアジベートジオールを、ポリエーテルジオールとして平均分子量約 2000 の

リオキシプロピレングリコールを鎖延長剤として  
p,p'-ジアミノジフェニルメタンを用いる事を除  
いては実施例1と同様にしてポリウレタン組成物  
を得た。得られた組成物は、均質透明な溶液であ  
り、GPCによる分析では重量平均分子量が約10  
万であつた。

特許出願人 旭化成工業株式会社

DERWENT-ACC-NO: 1984-291366

DERWENT-WEEK: 198447

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Linear block polyurethane prepn.  
co:polyester and

polyether di:ol(s) - by reacting  
di:ol(s) with excess

~~di:isocyanate, then with polyester or~~  
polyether di:ol to  
form isocyanate terminated prepolymer

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI CHEM IND CO LTD[ASAH]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0051478 (March 29, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 59179513 A	004	N/A	October 12, 1984	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 59179513A	March 29, 1983	N/A	1983JP-0051478

INT-CL (IPC): C08G018/42, D01F006/78 , D07N003/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59179513A

BASIC-ABSTRACT:

Linear block polyurethanes with a high degree of transparency, homogeneity and high soln. stability have polyester diol and polyether diol segments, poorly compatible with each other, joined through urethane linkage, or through urethane and urea linkages. The polymer is prepd. by (1) reacting a polyether diol, or (2) reacting the polyether diol with excess

diisocyanate followed by  
reaction with the polyester diol, to form an  
isocyanate-terminated prepolymer;  
and polymerising the prepolymer with a chain extender.

Specifically claimed are (a) where prepolymer is a soln. of  
15-50% concn., and  
(b) the mol. wt. of this polyester diol and polyether diol is  
not smaller than  
800.

USE/ADVANTAGE - This process gives polyurethanes which  
~~combine the high~~  
adhesion and resistance to solvents of polyester-based  
polyurethanes with the  
low initial modulus and high resistance to hydrolysis of  
polyether-based  
polyurethanes, without sacrificing transparency and soln.  
stability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: LINEAR BLOCK POLYURETHANE PREPARATION CO  
POLYESTER POLYETHER DI OL  
              REACT DI OL EXCESS DI ISOCYANATE POLYESTER  
POLYETHER DI OL FORM  
              ISOCYANATE TERMINATE PREPOLYMER

DERWENT-CLASS: A25

CPI-CODES: A02-B; A05-G02; A05-G03; A05-J04; A10-D02;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0278U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0034 0230 1286 1296 1297 3185 3187 1319

1323 1450 1678 3109

1745 1758 1762 2148 2152 2155 2172 2318' 2574 2585 2595 2608

2609 2628 3252

Multipunch Codes: 014 028 038 04& 149 150 155 157 160 169 170  
171 173 185 191

203 206 209 210 239 240 273 316 344 346 355 357 398 50& 516

523 532 536 54& 541

548 549 55& 551 560 566 575 583 589 59& 597 600 692

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1984-123790